3
Produção de Nanotubos de Carbono

Os métodos a altas temperaturas, bem como os métodos de ablação por laser e o de deposição química por vapor, produzem nanotubos de carbono de alta qualidade estrutural, mas sua produtividade industrial é questionável e o custo do produto é elevado. Devido a isto muitas variações do método de CVD têm sido criadas, as quais são adequadas para a obtenção de uma grande produtividade industrial e a um baixo custo de produção. Dentre esses métodos detaca-se o método de crescimento por *Spray Pyrolysis* proposto por Kamalakaran et al. [94]. As maiores vantagens do *Spray Pyrolysis* são a relativamente baixa temperatura de deposição, temperaturas abaixo de 1000 ^{o}C, o aparato experimental simples e o relativamente alto grau de pureza do material obtido. Neste capítulo será descrito o método de crescimento de NTC por *Spray pyrolysis* e que foi por nós utilizado nesse trabalho.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

3.1.
Método de Spray Pyrolysis

O crescimento de nanotubos pelo método de *Spray Pyrolysis* consiste na pirólise de ferroceno [$F_e(C_5H_5)_2$] em uma solução de tolueno [C_7H_8] ou em Benzilamina [C_7H_9N] para a obtenção de nanotubos de carbono e nanotubos dopados com nitrogênio, respectivamente. Estes foram os reagentes utilizados por nós para a obtenção dos NTC. Além de ferroceno, o niqueloceno, o cobaltoceno e o composto organometálico $Fe(CO)_5$ têm sido utilizados como precursores de nanopartículas catalisadoras, ao passo que outros solventes, tais como, acetileno, benzeno, xileno, mesitileno e n-hexeno atuam também como fontes adicionais de carbono [95].

O esquema de nosso sistema de produção de nanotubos de carbono por *Spray Pyrolysis* usado para as sínteses de nanotubos de carbono é mostrado na Figura 18.

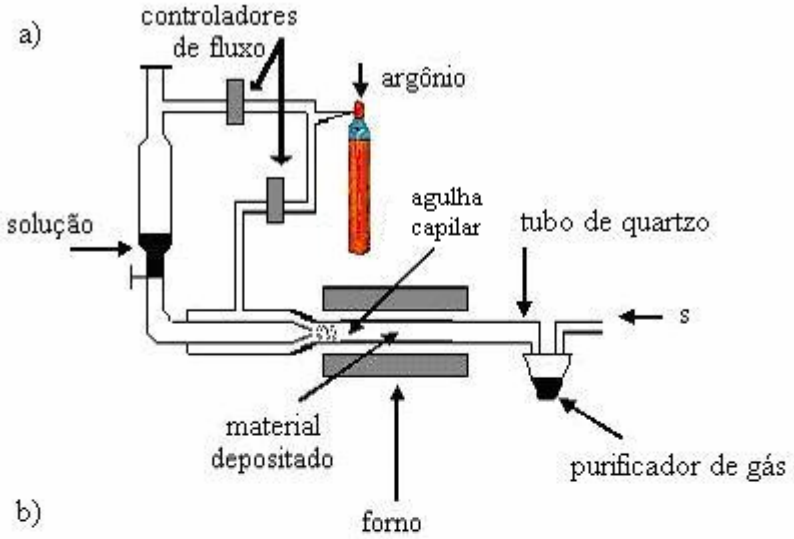


Figura 1_a) Representação esquemática do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*, e b) nosso sistema de crescimento.

Um dos componentes mais importantes de nosso sistema de crescimento é a agulha capilar. O esquema da agulha capilar é mostrado na Figura 19.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

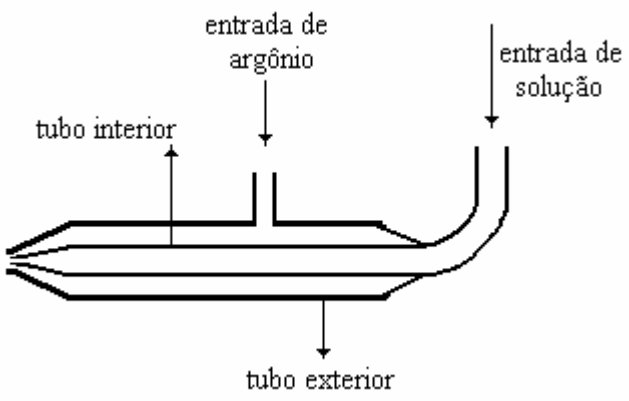


Figura 2_ Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de *Spray Pyrolysis*.

Esta consiste de um tubo interior de *pyrex* (para a capilaridade) de diâmetro de 0,55 mm e um tubo externo também de *pyrex* de 2 mm de diâmetro. Este tubo exterior é o encarregado de transportar o gás argônio ao redor do tubo interior da agulha e produzir a *pulverização* da solução de partida, influenciando determinantemente na velocidade de crescimento dos nanotubos e assim na formação ou não de carbono amorfo. O argônio também é utilizado para fazer pressão no recipiente que contém a solução, e determina em grande medida sua velocidade de fluxo. O tubo interior da agulha está unido por um de seus extremos ao recipiente da solução (ferroceno dissolvido em tolueno ou benzilamina). O outro extremo da agulha está unido a um tubo de quartzo (reator), o qual tem um diâmetro de 20 mm e está colocado em um forno elétrico de 250 mm de comprimento. O tubo de quartzo tem a função de substrato para o produto da reação o qual aparece devido à decomposição pirolítica dos reagentes de partida. O forno elétrico garante uma temperatura constante durante todo o processo de crescimento.

3.1.1. Procedimento Experimental

O recipiente da solução é preenchido com a solução de ferroceno em tolueno ou benzilamina a uma concentração determinada, ver Tabela 3.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

Tabela 1_ Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono.

Solvente	Temperatura (^{o}C)	*Concentração de* $F_e(C_5H_5)_2$ (*%* em peso)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de Solução (sccm)
Tolueno	850	1,5	1800	*5*
		2,0	1800	*5*
		2,3	1800	*5*
		2,9	1800	*5*
		3,5	1800	*5*
Benzilamina	850	2,0	1800	*3*
		8,0	*1800*	*3*

Primeiro através do tubo de quartzo se faz passar um fluxo de argônio para eliminar o oxigênio do reator, posteriormente este é esquentado à temperatura de 850^{o}C por meio do forno. O fluxo da solução é controlado a um valor desejado de forma tal que o tempo de crescimento dure entre 2 e 10 min aproximadamente. A temperatura do forno é mantida por uns 10 min adicionais para dar um tratamento térmico ao produto final. O fluxo de argônio também é mantido a um valor de 80 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) até o tubo de quartzo esfriar à temperatura ambiente de modo a evitar a presença de oxigênio, que pode causar defeitos indesejados nos NTC. O produto final é recolhido das paredes do tubo de quartzo como pode ser visto na Figura 20.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

a)

b)

c)

Figura 3_ a) Produto final do processo de crescimento de *Spray Pyrolysis* antes de ser retirado das paredes do tubo de quartzo. b) NTC após serem recolhidos do tubo de quartzo. c) Ampliação de umas das amostras.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

Foram feitos muitos experimentos nos quais foi variada a taxa de fluxo da solução, bem como a concentração de ferroceno em tolueno ou benzilamina como é mostrado na Tabela 3. Na análise previamente feita da qualidade estrutural das amostras em função do fluxo de gás e de solução revelou que um fluxo de argônio para a "pulverização" da solução abaixo dos 1700 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) faz que o produto final seja majoritariamente carbono amorfo. Encontrou-se o valor ótimo nos 1800 sccm. O fluxo da solução sempre se manteve entre os 3-5 sccm, não influenciando significativamente no produto final, motivo este pelo qual utilizamos estes valores.

Os nanotubos de carbono obtidos por este método são geralmente nanotubos de paredes múltiplas. Quando a benzilamina é utilizada como solvente nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CNx-NCPMs) são obtidos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

3.2. Mecanismos de Crescimento

Muitos mecanismos têm sido propostos para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono desde sua primeira síntese em 1991 [1]. Até o momento nenhum consenso foi alcançado, principalmente, porque as condições de síntese variam muito. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais. As condições de crescimento pelo método de descarga por arco, ablação laser, CVD e *Spray Pyrolysis*, são diferentes e complexas, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação de nanotubos: i) metais de transição, terras raras ou uma mistura delas são utilizados em todas as técnicas como catalisadores; ii) a morfologia dos nanotubos produzidos pelas diversas técnicas é muito similar.

O crescimento de NCPMs pelo método de *Spray Pyrolysis* é um mecanismo assistido por catalisador no qual os catalisadores metálicos promovem a adsorção dissociativa e a desidrogenação de hidrocarbonetos, originando depósitos de carbono, por vezes de elevada cristalinidade, a temperaturas relativamente baixas e sem formação de quaisquer intermediários aromáticos policíclicos [96]. A

morfologia dos depósitos de carbono pode apresentar-se como filamentos com partículas metálicas associadas, em geral no topo, e às vezes ao longo do filamento. Nesse sentido, o mecanismo mais aceito é o da difusão do carbono na superfície e através do metal. Seriam as seguintes as etapas para a formação dos NCPMs: i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos; (ii) estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferêncial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal-suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela; (iii) é também possível a nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador.

O tamanho da partícula determinará o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido (~ 1 nm) NCPSs podem ser formado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

3.3. Nanotubos de Carbono Decorados com Nanopartículas Metálicas

Os nanotubos de carbono devido às suas características, estruturais, mecânicas e elétricas únicas são estudados intensamente para possíveis usos em muitos campos de interesse. A funcionalização dos nanotubos por meio da modificação da sua superfície com vários materiais amplia consideravelmente suas aplicações. Sua superfície pode ser modificada com metais, óxidos metálicos, moléculas orgânicas, polímeros, DNA, etc. Assim, métodos não covalentes de funcionalizações de sua superfície externa estão sendo desenvolvidos para não criar propriedades indesejadas na sua superfície e preservá-los para a formação de novas estruturas através da adsorção de arquiteturas organizadas. A função dos nanotubos de carbono como suporte é a de dispersar e estabilizar as nanopartículas metálicas. Comparando-lhes com o carbono ativado, mais utilizado, sua grande razão comprimento/diâmetro, grande área superficial e o fato de ser quimicamente inerte, fazem dos nanotubos de carbono um tipo prioritário de suporte catalisador em um futuro próximo.

Aqui será descrita a metodologia experimental para a síntese do nano compósito NCPMs-óxido de cobalto e CNx-NCPMs-óxido de cobalto, a qual se baseia em uma rota química para a obtenção do óxido de cobalto para sua posterior redução *in-situ* para cobalto metálico. Foram escolhidos dois processos para a preparação dos nanotubos, porém ambos utilizam o mesmo princípio que é baseado em reações químicas para a precipitação das partículas de óxido de cobalto. Aqui também se faz a descrição da linha experimental montada para a realização desta pesquisa.

3.3.1. Parte Experimental

No presente trabalho o método de deposição por *Spray Pyrolysis* foi utilizado para a síntese dos nanotubos de carbono, como foi discutido anteriormente. A decoração dos NTC foi feita por redução em hidrogênio do óxido de cobalto previamente formado através de um método simples descrito a seguir.

3.3.2. Reagentes

Durante esta pesquisa, diferentes reagentes foram utilizados. Na tabela 4, os reagentes utilizados são tabulados com suas especificações.

Tabela 2_ Diversos reagentes empregados durante o processo de formação do nano compósito.

REAGENTES	PUREZA
Nitrato de cobalto	Acima de 99 % (Aldrich)
Acetona	Acima de 99 % (Aldrich)
Argônio	Acima de 99 % (White Martins)
Hidrogênio	Acima de 99 % (White Martins)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

3.3.3.
Síntese de Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto

A preparação do óxido de cobalto misturado com nanotubos foi feito através de três processos (todos com 10 % em peso de nanotubos com respeito ao nitrato de cobalto). No processo 1 chamado de Co/NCPMs (10 % em peso) e Co/CNx-NCPMs (10 % em peso) é baseado no trabalho feito por Ayala et al. [97]. Neste processo o óxido de cobalto é formado médiante a desidratação do nitrato de cobalto em acetona. Os reagentes utilizados são o nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e a acetona (C_3H_6O). A acetona foi utilizada como solvente fundamentalmente devido a que tanto o nitrato quanto os nanotubos são soluveis nela, bem como porque ela evapora rapidamente ao ser aquecida a temperaturas acima dos 373 K, sendo esta a razão principal para a escolha deste solvente. As quantidades são calculadas estequiometricamente para a formação da mistura nas porcentagens desejadas. O nitrato de cobalto é dissolvido em 10 ml de acetona até formar um líquido homogêneo para ser misturado com os nanotubos de carbono (NCPMs e CNx-NCPMs). Este líquido é colocado em ultra-som durante 10 min até a formação de uma pasta bem homogênea, depois esta é deixada evaporar por espaço de 24 horas. Posteriormente ela é aquecida a 573 K durante duas horas para promover a dissociação do nitrato de cobalto, a liberação de possíveis gases (NO/NO_2) e a precipitação do óxido de cobalto correspondente (Co_3O_4 como corroborado através da análise por difração de raios X). A pasta é aquecida até sua secagem e a conseqüente formação de um pó homogêneo. Este processo acontece através da seguinte oxidação (não balanceada):

$$C_o(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{nanotubos}} Co_3O_4 + N_xO_y + H_2O \qquad (3.1)$$

A preparação do óxido de cobalto misturado com nanotubos através do processo 2 também chamado de C_o/NCPMs (10 % em peso) e C_o/CNx-NCPMs (10 % em peso) mantém os mesmos princípios do processo 1 só que agora não é utilizado solvente para a desidratação do nitrato de cobalto. Neste processo o nitrato de cobalto é aquecido até uma temperatura de aproximadamente 373 K formando-se uma solução que é misturada diretamente com os nanotubos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

nanotubos

$$C_o(NO_3)_2{\cdot}6H_2O + O_2 \rightarrow Co_3O_4 + N_xO_y + H_2O + . \qquad (3.2)$$

Posteriormente esta mistura é aquecida a uma temperatura de 573 K durante duas horas até sua secagem e a conseqüente formação de um pó homogêneo (NTC + óxido de cobalto).

O terceiro processo é uma extensão do primeiro em que depois de ser homogeneizada, a pasta formada em ultra-som durante 10 min, é colocada em um agitador magnético durante uma hora para dispersar bem os nanotubos na solução de nitrato de cobalto agora dissolvida em 20 ml de acetona. Posteriormente esta solução é aquecida à temperatura de 573 K também durante duas horas para a formação de um pó homogêneo constituido por uma mistura de partículas de óxido de cobalto com nanotubos.

Uma vez realizada a etapa inicial de preparação da mistura homogênea de pó contendo (óxido de cobalto + NCPMs) ou (óxido de cobalto + CNx-NCPMs) as etapas restantes são comuns aos três métodos. Esta mistura de nanotubos com óxido de cobalto é colocada em uma atmosfera de hidrogênio e aquecida até a temperatura desejada para que ocorra preferêncialmente a reação de redução do óxido de cobalto a Co. A reação de redução preferêncial está mostrada abaixo e que segundo a literatura [98], acontece em dois estágios passando pelo CoO, então:

$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O \qquad (3.3)$$

$$3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co + 3H_2O \qquad (3.4)$$

$$Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O \qquad (3.5)$$

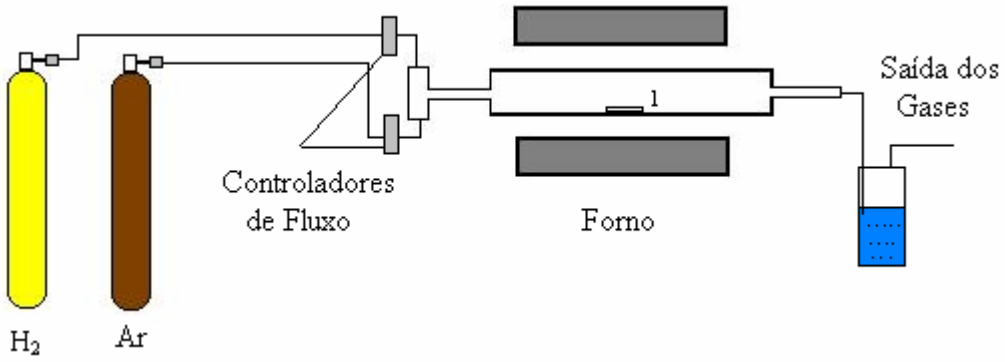
Na redução foi utilizadas uma mistura de hidrogênio e argônio nas proporções de A_r 95 % e H_2 5 %. Um fluxo máximo de 150 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) para o argônio e de 100 sccm para o hidrogênio foram utilizados. Os efeitos da temperatura na reação de redução preferêncial são determinados através da difração de raios X. O tempo de redução em atmosfera de H_2 foi de duas horas para os dois primeiros processos e de doze para o terceiro.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA

3.3.4.
Linha Experimental

O presente trabalho envolve a montagem de uma linha experimental, ver Figura 21, onde são realizadas todas as etapas da preparação dos nanotubos com partículas de cobalto tipo Co/NCPMs e Co/CNx-NCPMs. O mesmo conjunto também é utilizado para a reação de redução.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA



a)

b)

c)

Figura 4_ Linha Experimental para o decorado dos NTC com cobalto. O 1 em a) é a barquinha de alumina onde são depositadas as amostras para serem reduzidas em ambiente de hidrogênio. b) e c) fotografias de nosso sistema experimental.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521262/CA